



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 198 13 053 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
B 01 J 8/00
C 01 B 3/38
B 01 D 53/22

②1 Aktenzeichen: 198 13 053.8
②2 Anmeldetag: 25. 3. 98
④3 Offenlegungstag: 30. 9. 99

DE 198 13 053 A 1

⑦1 Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE

⑦2 Erfinder:
Wieland, Steffen, Dipl.-Ing., 70180 Stuttgart, DE;
Poschmann, Thomas, 89073 Ulm, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 6 91 07 096 T2
EP 04 50 872 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Reaktoreinheit für eine katalytische chemische Reaktion, insbesondere zur katalytischen Methanolreformierung

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf eine Reaktoreinheit zur katalytischen chemischen Umsetzung eines gasförmigen oder flüssigen Reaktionsausgangsprodukts in ein Reaktionsendprodukt, das eine gasförmige oder flüssige, mittels Membrandiffusion selektiv abtrennbare Reaktionskomponente enthält, insbesondere zur Wasserdampfreformierung von Methanol.

Erfindungsgemäß beinhaltet die Reaktoreinheit einen monolithischen Trägerblock mit mehreren parallelen Reaktionsraum-Längskanälen, in die das Reaktionsausgangsprodukt einströmbar ist und die ein geeignetes Reaktionskatalysatormaterial beinhalten und nach außen von als Membranen zur selektiven Abtrennung der gewünschten Reaktionskomponente vom restlichen Reaktionsendprodukt fungierenden Wandungen begrenzt sind, wobei in wenigstens einen Teil der Längskanäle eine jeweilige katalytische Brenneinrichtung eingebracht ist. Verwendung z. B. als mobile Reaktoreinheit zur Methanolreformierung in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zwecks Wasserstoffgewinnung aus flüssig mitgeführtem Methanol.

DE 198 13 053 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Reaktoreinheit zur katalytischen chemischen Umsetzung eines gasförmigen oder flüssigen Reaktionsausgangsproduktes in ein Reaktionsendprodukt, das eine gasförmige oder flüssige, mittels Membrandiffusion selektiv abtrennbare Reaktionskomponente enthält.

Reaktoreinheiten dieser Art sind beispielsweise zur Wasserdampfreformierung von Methanol in Gebrauch. Bei dieser Reaktion entsteht als Reaktionsendprodukt ein wasserstoffreiches Gemisch, das einen gewissen Anteil Kohlenmonoxid enthält. Es ist bekannt, solche Reaktoreinheiten mobil in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen einzusetzen, um den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff aus flüssig mitgeführtem Methanol zu gewinnen. Da Kohlenmonoxid einen schädigenden Einfluß auf die Brennstoffzellen hat, bedarf das Reaktionsendprodukt einer entsprechenden Behandlung, wofür als eine Möglichkeit die selektive Abtrennung des Wasserstoffs mittels Membrandiffusion bekannt ist. Besonders für diesen mobilen Einsatzfall in der Fahrzeugtechnik ist es aus Dynamik- und Platzgründen wünschenswert, den Reaktor möglichst kompakt und leicht mit wenig Bauteilen bauen zu können, wobei möglichst wenig Regelungs- und Steuereinheiten zum Einsatz kommen sollen und gleichzeitig ein hoher Wirkungsgrad angestrebt wird.

In der Patentschrift US 4.981.676 ist eine Reaktoreinheit der eingangs genannten Art offenbart, die zur Wasserdampfreformierung eines Kohlenwasserstoffs, insbesondere von Methan, dient und einen zylinderringförmigen Reaktionsraum beinhaltet, der mit einer geeigneten Katalysatorpelletschüttung befüllt ist. Nach außen ist der Reaktionsraum von einer metallischen Wand begrenzt, die durch eine Brenneinrichtung von außen beheizbar ist, mit welcher ein zugeführtes Brennstoff/Luft-Gasgemisch mit offener Flamme verbrannt wird. Die von der Brenneinrichtung erzeugbare Wärme kann zum raschen Aufheizen des Systems bzw. zur Aufrechterhaltung einer geeigneten erhöhten Reaktionstemperatur im Fall von endotherm verlaufenden chemischen Reaktionen genutzt werden. Nach innen ist der Reaktionsraum von einem als Wasserstoffabtrennmembran wirkenden Rohr mit entsprechend poröser, keramischer Rohrwand gebildet.

Es sind auch bereits Reformierungsreaktoreinheiten vorgeschlagen worden, bei denen neben einer Wasserstoffabtrennmembran eine zur Durchführung einer katalytischen Verbrennung ausgelegte Brenneinrichtung zusammen mit dem eigentlichen Reaktionsraum in eine Baueinheit integriert ist, siehe z. B. die deutsche Patentanmeldung 197 57 506 der Anmelderin.

Aus der Patentschrift US 5.451.386 ist eine Reaktoreinheit der eingangs genannten Art bekannt, die ein Membranrohr mit selektiv wasserstoffdurchlässiger Wandung beinhaltet, dessen Inneres den Reaktionsraum bildet, der geeignete Katalysatorpartikel beinhaltet, um Wasserstoff beispielsweise durch katalytische Zersetzung von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff zu gewinnen.

Membranen zur Abtrennung einer gewünschten Reaktionskomponente aus einem diese Komponente enthaltenden Stoffgemisch, insbesondere auch von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gemisch, sind in unterschiedlichen Bauarten und aus unterschiedlichen Materialien bestehend im Einsatz. Eine bekannte Bauform sind monolithische Trägerblöcke mit mehreren parallelen Längskanälen, die von porösen Membranwandungen begrenzt sind, welche für die gewünschte Reaktionskomponente selektiv durchlässig sind. Das Gemisch, von dem die gewünschte Reaktions-

komponente abgetrennt werden soll, wird durch das Innere der Längskanäle hindurchgeleitet. Membran-Trägerblöcke dieser Art werden z. B. für Filtrations- oder Separationszwecke oder bei katalytischen chemischen Reaktionen eingesetzt, wobei in letzterem Fall das zugehörige Katalysatormaterial in das Trägerblockmaterial eindotiert sein kann, siehe die Offenlegungsschriften EP 0 442 410 A1 und EP 0 154 295 A1 sowie die Patentschrift US 5.409.609.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Reaktoreinheit der eingangs genannten Art zugrunde, die sich relativ kompakt und leicht bauen läßt und einen hohen Umsatzwirkungsgrad ermöglicht.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Reaktoreinheit mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Diese Reaktoreinheit beinhaltet einen monolithischen Trägerblock mit mehreren parallelen Reaktionsraum-Längskanälen, in die das Reaktionsausgangsprodukt einströmbar ist und die ein geeignetes Reaktionskatalysatormaterial beinhalten und nach außen von Wandungen begrenzt sind, die als Membranen zur selektiven Abtrennung der gewünschten Reaktionskomponente vom restlichen Reaktionsendprodukt fungieren. In wenigstens einen Teil dieser Längskanäle ist eine jeweilige katalytische Brenneinrichtung eingebracht, um durch einen flammenlosen katalytischen Verbrennungsvorgang Wärme zum raschen Aufheizen des von den Längskanälen gebildeten Reaktionsraums und/oder zur Aufrechterhaltung einer zur Durchführung der gewünschten katalytischen chemischen Reaktion im Reaktionsraum ausreichend hohen Reaktionstemperatur erzeugen zu können, insbesondere für den Fall einer endothermen Reaktion.

Die Integration sowohl einer Abtrennmembran als auch einer katalytischen Brenneinrichtung in einen mit seinen Längskanälen den Reaktionsraum bildenden, monolithischen Trägerblock ermöglicht bei gegebenem Leistungsvermögen einen besonders kompakten Aufbau der Reaktoreinheit. Der Trägerblock läßt sich mit geringem Gewicht und relativ geringem Aufwand z. B. als Strangpreßprofil fertigen. Der kompakte Aufbau ist günstig für ein rasches dynamisches Verhalten der Reaktoreinheit bei schwankenden Lastbedingungen, wie sie beim mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen vorliegen. Die Reaktoreinheit läßt sich dadurch insbesondere zur Gewinnung von Wasserstoff durch Wasserdampfreformierung von Methanol in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen einsetzen.

Bei einer nach Anspruch 2 weitergebildeten Reaktoreinheit beinhaltet die jeweilige katalytische Brenneinrichtung ein Brennerrohr im Inneren des zugehörigen Reaktionsraum-Längskanals. Dem Brennerrohr ist innenseitig ein geeignetes Brennerkatalysatormaterial für die katalytische Verbrennung eines Brennstoffs zugeordnet, der in das Innere des Brennerrohrs eingeleitet wird. In weiterer Ausgestaltung dieser Reaktoreinheit ist das Brennerkatalysatormaterial gemäß Anspruch 3 als innenseitige Beschichtung des Brennerrohrs eingebracht.

Bei einer nach Anspruch 4 weitergebildeten Reaktoreinheit bestehen die als Abtrennmembranen fungierenden Trägerblockwandungen aus einem porösen Trägermaterial, das mit einer abtrennaktiven Beschichtung versehen ist. Letztere beinhaltet eine oder mehrere, feinporöse, abtrennselektive Kunststoff- und/oder Keramikschichtlagen und/oder eine metallische Schicht aus einem abtrennselektiven Metallmaterial. Die so realisierten Trägerblockwandungen besitzen eine hohe Selektivität für die Abtrennung der gewünschten Reaktionskomponente, z. B. von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Reaktionsendprodukt.

Bei einer nach Anspruch 5 weitergebildeten Reaktoreinheit sind in den Trägerblock querverlaufende Sammelkanäle

eingebraucht, über welche die selektiv durch die Trägerblock-Membranwandungen hindurchdiffundierende Reaktionskomponente getrennt von den übrigen Bestandteilen des Reaktionsendprodukts abgeführt werden kann.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine Querschnittsansicht durch eine Reaktoreinheit zur Wasserdampfreformierung von Methanol mit einem monolithischen Trägerblock,

Fig. 2 eine schematische Perspektivansicht des Trägerblocks von **Fig. 1** und

Fig. 3 eine Längsschnittansicht eines Stirnendbereichs der Reaktoreinheit von **Fig. 1** entlang der Linie III-III von **Fig. 1**.

Die in den **Fig. 1** bis **3** gezeigte Reaktoreinheit ist zur Wasserdampfreformierung von Methanol ausgelegt, beispielsweise für den mobilen Einsatz in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug, um dadurch den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff aus flüssig mitgeführtem Methanol zu gewinnen. Die kompakt gebaute Reaktoreinheit beinhaltet einen monolithischen Trägerblock **1** mit sieben parallelen Reaktionsraum-Längskanälen **2**, die nach außen von im Querschnitt sechseckigen, wabenförmigen Trägerblockwandungen **3** begrenzt sind. Die sieben Längskanäle **2** liegen wabenförmig lückenlos mit ihren Seitenwandungen aneinander, d. h. ein mittlerer Längskanal ist mit gleichem Winkelabstand von den übrigen sechs Längskanälen umgeben. Der Trägerblock **1** kann im großtechnischen Maßstab als Strangpreßprofil gefertigt werden und läßt sich mit geringem Gewicht herstellen.

In das Innere jedes Reaktionsraum-Längskanals **2** ist koaxial ein Brennerrohr **4** eingebracht, das innenseitig mit einer Beschichtung **5** aus einem geeigneten Brennerkatalysatormaterial versehen ist und dadurch eine katalytische Brenneinrichtung für den jeweiligen Reaktionsraum-Längskanal **2** bildet. Der eigentliche Reaktionsraum, in welchem die Methanolreformierungsreaktion abläuft, setzt sich aus den sieben parallelen Ringräumen **6** zwischen dem jeweiligen Brennerrohr **4** und der Wandung **3** des zugehörigen Reaktionsraum-Längskanals **2** zusammen. Jeder dieser Reaktionsräume **6** ist mit einem geeigneten Katalysatormaterial befüllt, z. B. einem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Material, was in Form einer Pelletschüttung oder eines entsprechenden Katalysatorschaumkörpers realisiert sein kann. Alternativ kann das Reformierungskatalysatormaterial auch als Schicht oder Poreneinlagerung an der Innenseite der Wandungen **3** eingebracht sein.

Der monolithische Trägerblock **1** ist als poröser Block realisiert, d. h. die Wandungen **3** der Reaktionsraum-Längskanäle **2** bestehen aus einem porösen Material, z. B. aus gesinterter Keramik, Glas, Metallschaum, Kohle oder Kunststoff in poröser Form. Innenseitig sind die porösen Wandungen **3** mit einer abtrennaktiven Beschichtung **10** aus einer oder mehreren feinporösen Kunststoff- und/oder Keramiklagen versehen, die so gewählt sind, daß die Wandungen **3** insgesamt wasserstoffdurchlässig sind und dabei eine hohe Abtrennselektivität für Wasserstoff besitzen. Alternativ oder zusätzlich kann eine metallische Schichtlage für die selektiv wasserstoffabtrennaktive Beschichtung **10** vorgesehen sein, die vorzugsweise von einem oder mehreren Metallen der Gruppen IVb, Vb und VIII oder einer Legierung derselben gebildet ist. Die porösen Wandungen **3** fungieren dadurch als Membranen zur effektiven und hochselektiven Abtrennung des Wasserstoffs aus dem wasserstoffreichen Reaktionsendprodukt der Methanolreformierung.

Wie in **Fig. 2** schematisch gezeigt, sind in den Trägerblock **1** Querkanäle **7** im Bereich der porösen Wandungen **3**

derart eingebracht, daß sie nicht mit den reaktionsraumbildenden Ringräumen **6** der Reaktionsraum-Längskanäle **2** in Verbindung stehen. Auf diese Weise kann der im Reaktionsraum, d. h. in den Ringräumen **6**, gebildete Wasserstoff über die als Abtrennmembranen wirkenden, porösen Wandungen **3** in hochreiner Form von den restlichen Bestandteilen des Reaktionsendprodukts der Methanolreformierungsreaktion abgetrennt und über die Querkanäle **7** aus dem Trägerblock **1** abgeführt werden.

Wie aus **Fig. 1** ersichtlich, ist der Trägerblock **1** unter Belassung eines Wasserstoffsammelraums **8** in einen gasdichten Druckbehälter **9** der Reaktoreinheit eingebracht. Der über die Querkanäle **7** aus dem Trägerblock **1** herausströmende Wasserstoff sammelt sich somit im Sammelraum **8** und kann von dort der Reaktoreinheit entnommen und beispielsweise den Brennstoffzellen eines brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugs zugeführt werden.

Im Betrieb der Reaktoreinheit wird das Reaktionsausgangsgemisch, d. h. ein Wasserdampf/Methanol-Gemisch, durch die reformierungskatalysatorbefüllten Ringräume **6** hindurchgeleitet, wo die Reformierungsreaktion erfolgt, durch die ein wasserstoffreiches Reformatgas als Reaktionsendprodukt entsteht. Da es sich hierbei um eine endotherme Reaktion handelt, die nur in einem gegenüber Raumtemperatur höheren Temperaturbereich effektiv abläuft, wird den Ringräumen **6** ständig ausreichend Wärme zugeführt. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen beispielsweise im Bereich zwischen 150°C und 650°C . Hierzu werden die katalytischen Brenneinrichtungen betrieben, indem ein geeigneter Brennstoff, beispielsweise die Abgase aus einem zugeordneten Brennstoffzellensystem oder ein Teil des durch die Methanolreformierung gebildeten Wasserstoffs, in das Innere der Brennerrohre **4** eingeleitet und dort unter der Wirkung der Brennerkatalysatorschicht **5** katalytisch flammenlos verbrannt wird. Die Brennerrohre **4** geben die erzeugte Wärme nach außen an den jeweils angrenzenden Reaktionsringraum **6** ab. Es versteht sich, daß zu diesem Zweck die Brennerrohre **4** aus einem gut wärmeleitfähigen Material gefertigt sind.

Wenn erforderlich, kann bei einem jeweiligen Start der Reaktoreinheit zunächst allein der Verbrennungsvorgang in den katalytischen Brenneinrichtungen aktiviert werden, um die Reaktionsringräume **6** rasch auf die zur Methanolreformierung geeignete Temperatur aufzuheizen, bevor dann das Wasserdampf/Methanol-Gemisch in die Reaktionsringräume **6** eingeleitet und die Reformierungsreaktion gestartet wird.

Fig. 3 zeigt ausschnittsweise den einströmseitigen Stirnendbereich der Reaktoreinheit im Längsschnitt. Wie daraus ersichtlich, sind die Brennerrohre **4** in zugehörige Öffnungen einer ersten Abdeckplatte **11** eingepaßt, während der Trägerblock **1** mit den porösen Wandungen **3** und den Reformierungskatalysatorfüllungen in den Reaktionsringräumen **6** einen gewissen Abstand zu dieser ersten Abdeckplatte **11** einhält. Dadurch ist dazwischen ein Reaktionsausgangsprodukt-Verteilraum **12** gebildet, dem von außen das zu reformierende Wasserdampf/Methanol-Gemisch **13** zugeführt wird, wo es dann gleichmäßig auf die verschiedenen parallelen Reaktionsringräume **6** verteilt wird. Auf der vom Trägerblock abgewandten Seite der ersten Abdeckplatte **11** ist mit gewissem Abstand zu dieser eine zweite Abdeckplatte **14** derart angeordnet, daß zwischen den beiden Abdeckplatten **11**, **14** ein Brennstoff-Verteilraum **15** gebildet ist, in welchen die Brennerrohre **4** münden. Der katalytisch zu verbrennende Brennstoff **16** wird von außen in diesen Brennstoff-Verteilraum **15** eingeleitet und gelangt von dort in die parallelen Brennerrohre **4**. Ein analoges Anschlußschema ist für den austrittsseitigen Stirnendbereich der Reaktoreinheit

gewählt, was nicht näher gezeigt und erläutert zu werden braucht.

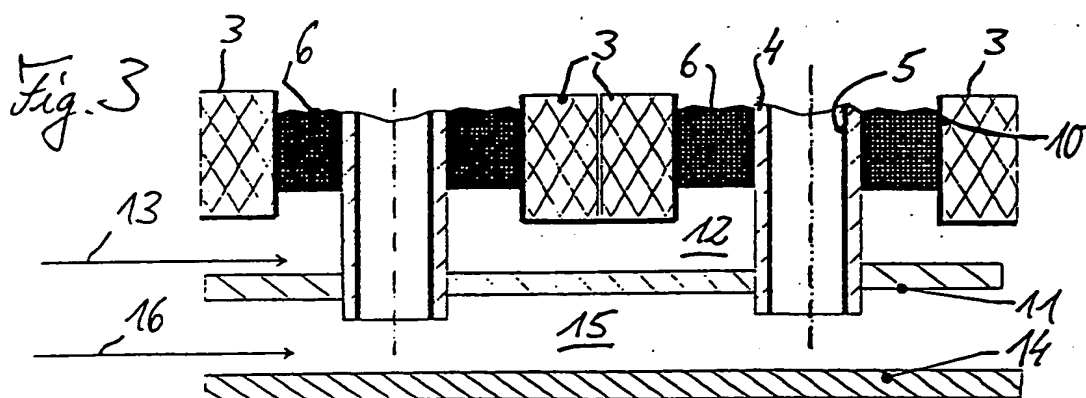
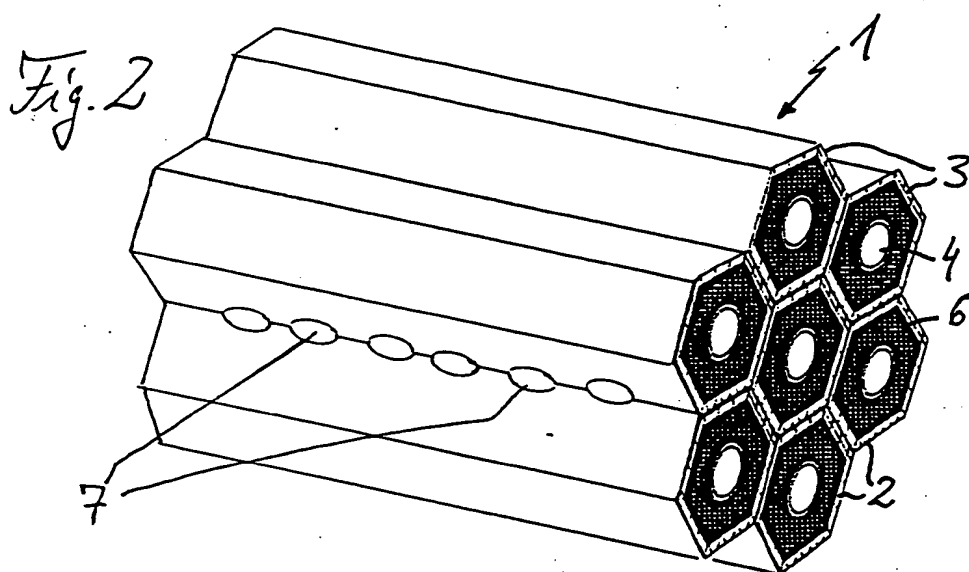
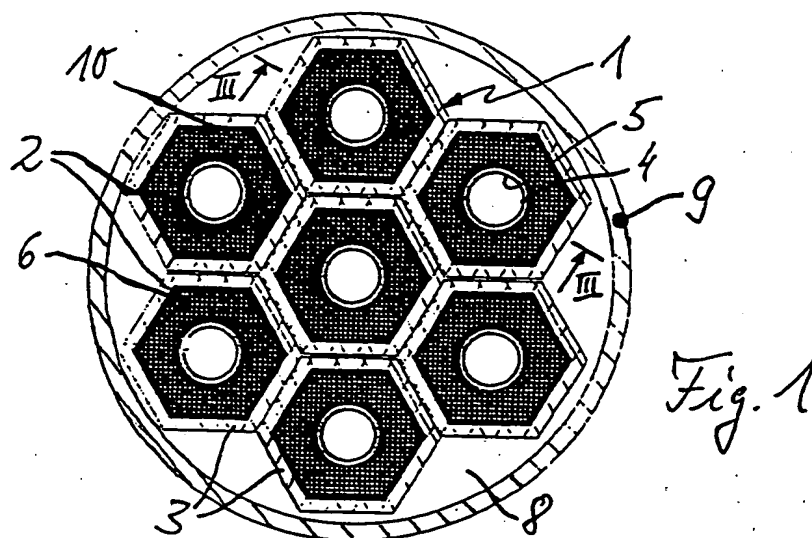
Es versteht sich, daß neben dem gezeigten Beispiel weitere Realisierungen der erfindungsgemäßen Reaktoreinheit mit den genannten Vorteilen möglich sind. So kann die erfindungsgemäße Reaktoreinheit je nach Bedarf auch aus mehreren monolithischen Trägerblöcken aufgebaut sein, und der jeweilige Trägerblock kann jede beliebige Anzahl an parallelen Reaktionsraum-Längskanälen enthalten. Alternativ zur gezeigten sechseckigen Querschnittsform können die Reaktionsraum-Längskanäle von beliebig anderer Querschnittsform sein, z. B. von runder oder rechteckiger Querschnittsform. Des weiteren versteht sich, daß die erfindungsgemäße Reaktoreinheit nicht nur zur Methanolreformierung, sondern unter Benutzung des hierfür jeweils geeigneten Katalysatormaterials zur Durchführung beliebiger anderer katalytischer chemischer Reaktionen verwendbar ist, mit denen ein gasförmiges oder flüssiges Reaktionsausgangsprodukt in ein Reaktionsendprodukt umgesetzt wird, das eine gasförmige oder flüssige, mittels Membrandiffusion selektiv abtrennbare Reaktionskomponente enthält und für die eine Beheizung zweckmäßig ist.

Patentansprüche

1. Reaktoreinheit zur katalytischen chemischen Umsetzung eines gasförmigen oder flüssigen Reaktionsausgangsproduktes (13) in ein Reaktionsendprodukt, das eine gasförmige oder flüssige, mittels Membrandiffusion selektiv abtrennbare Reaktionskomponente enthält, insbesondere zur Wasserdampfreformierung von Methanol, **gekennzeichnet durch** einen monolithischen Trägerblock (1) mit mehreren parallelen Reaktionsraum-Längskanälen (2), in die das Reaktionsausgangsprodukt einströmbar ist und die ein geeignetes Reaktionskatalysatormaterial beinhalten und nach außen von als Membranen zur selektiven Abtrennung der Reaktionskomponente vom restlichen Reaktionsendprodukt fungierenden Wandungen (3) begrenzt sind, wobei in wenigstens einen Teil der Längskanäle eine jeweilige katalytische Brenneinrichtung (4, 5) eingebracht ist.
2. Reaktoreinheit nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige katalytische Brenneinrichtung ein parallel im Inneren des zugehörigen Reaktionsraum-Längskanals (2) angeordnetes Brennröhr (4) beinhaltet, in welches ein katalytisch zu verbrennender Brennstoff (16) einströmbar ist und dem innenseitig ein geeignetes Brennerkatalysatormaterial (5) zugeordnet ist.
3. Reaktoreinheit nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Brennerkatalysatormaterial als innenseitige Beschichtung (5) des jeweiligen Brennröhres (4) vorliegt.
4. Reaktoreinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Membranwandungen (3) des Trägerblocks (1) aus einem porösen Trägermaterial bestehen, das mit einer abtrennaktiven Beschichtung (10) versehen ist, die eine oder mehrere Schichtlagen aus einem feinporösen, abtrennselektiven Kunststoff- und/oder Keramikmaterial und/oder eine metallische Schicht aus einem abtrennselektiven Metallmaterial beinhaltet.
5. Reaktoreinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß in den Trägerblock (1) querverlaufende Sammelkanäle (7) zum Abführen der durch die Membranwandungen (3) selektiv hindurchdiffundierenden Reaktionskomponente einge-

bracht sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- Leerseite -